



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 282 720 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **29.09.93** (51) Int. Cl.⁵: **C08G 77/38, C08G 77/54**

(21) Anmeldenummer: **88101675.2**

(22) Anmeldetag: **05.02.88**

(54) **Polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren, deren Herstellung und Verwendung in kosmetischen Zuberelungen.**

(55) Priorität: **18.02.87 DE 3705121**

(56) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.09.88 Patentblatt 88/38

(57) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.09.93 Patentblatt 93/39

(58) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(59) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 017 121	EP-A- 0 166 122
FR-A- 1 398 638	FR-A- 2 535 730
US-A- 4 083 856	US-A- 4 390 713

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, Nr. 106 (C-20)[588], 30. Juli 1980; & JP-A-55 66 506

(73) **Patentinhaber: Th. Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100
D-45127 Essen(DE)**

(72) **Erfinder: Schaefer, Dietmar, Dr.
Milchstrasse 40
D-4300 Essen 14(DE)
Erfinder: Krakenberg, Manfred
Meistersingerstrasse 39
D-4300 Essen 13(DE)**

EP 0 282 720 B1

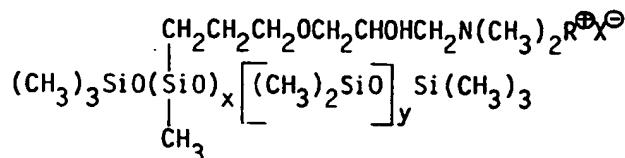
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Polysiloxan-Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen und Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen. Sie betrifft ferner die Verwendung dieser Polymeren in kosmetischen Zubereitungen.

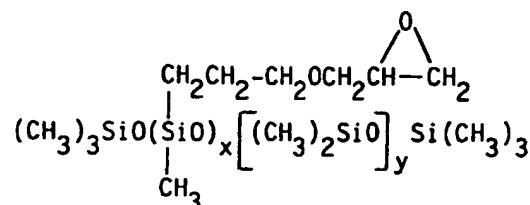
Es ist bekannt, Organopolysiloxane zur Herstellung von Haarpflegemitteln zu verwenden. In "Chemie und Technologie der Silicone" von Walter Noll, Verlag Chemie, 2. Auflage, 1968, Seite 536, heißt es allerdings, daß die Aufgabe, die Frisur unabhängig von Feuchtigkeitseinflüssen zu erhalten, mit normalen Polydimethylsiloxanolen nicht zu lösen sei. Das Silicon müsse vielmehr mit Hilfe von funktionellen Gruppierungen auf dem Haar fixiert werden.

Aus der DE-AS 14 93 384 sind Organosiloxanverbindungen oder -verbindungsgemische der Formel

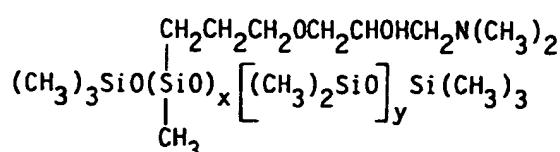


20 in der R für Wasserstoff oder CH₃ und X für Halogen steht und x = 1 bis 10 und y = 0 bis 8,5 sind, wobei y : x nicht größer als 8,5 : 1 ist, bekannt.

Diese Organosiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen können dadurch hergestellt werden, daß man ein Epoxysiloxan der Formel



35 auf an sich bekannte Weise mit Dimethylamin umsetzt und das erhaltene Dimethylaminoorganosiloxan der Formel



45 in an sich bekannter Weise mit einem Halogenwasserstoff oder mit einem Methylhalogenid in die quaternäre Ammoniumverbindung der vorgenannten Formel überführt.

Die vorgenannten Organopolysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen können entsprechend der US-PS 4 185 087 für Haarpflegemittel verwendet werden. Dort ist ausgeführt, daß zwar einfache wäßrige Haarwaschmittel das Haar von Schmutz befreien und einen Überschuß an Fett entfernen könnten. Bei den meisten Haarwaschmitteln würde jedoch die Entfettung des Haares so gründlich vorgenommen, daß eine Schädigung des Haares zu beobachten sei. Die Haare würden sich nach der Wäsche elektrostatisch aufladen und deshalb schlecht kämmbar sein.

55 Der Zusatz von Lanolinderivaten, Glykol, Fettsäureestern oder Proteinen verbesserte zwar die Handhabbarkeit des Haares nach dem Waschen, beeinträchtigte aber gleichzeitig die Schaumbildung. Die Haare würden etwa klebrig und fühlten sich unnatürlich an.

Die vorbeschriebenen Organopolysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen sollen nach den Angaben der US-PS 4 185 087 diese Nachteile beseitigen und die Kämmbarkeit der gewaschenen Haare, den halt der Frisur, den Glanz der Haare verbessern.

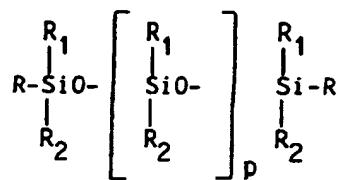
Für die Herstellung der in der DE-AS 14 93 384 beschriebenen Verbindungen geht man von den entsprechenden Methylwasserstoffpolysiloxanen aus. Diese sind im allgemeinen äquilibrierte Gemische, d.h. Siloxangemische, bei denen die Anzahl der Methylwasserstoffsiloxy- und Dimethylsiloxyeinheiten einer statistischen Verteilung entsprechen. Bei Siloxanen mit niedrigem Wert von x sind deshalb stets nicht zu vernachlässigende Anteile an solchen Siloxanen vorhanden, bei denen x = 0 ist. Im Verfahrensendprodukt ist deshalb ein Anteil an unmodifizierten Siliconölen nicht zu vermeiden. Dieser Anteil trägt jedoch nicht zur Verbesserung der Kämmbarkeit des Haares, der Frisur und des Glanzes des Haares bei.

Ein weiterer Nachteil der in der DE-AS 14 93 384 beschriebenen Verbindungen besteht ferner darin, daß die Dimethylsiloxyketten stets durch Methylsiloxygruppen unterbrochen werden, welche seitenständig quaternäre Stickstoffgruppen aufweisen. Der typische Siloxancharakter, der zur Verbesserung der Eigenschaften des Haares erwünscht ist, beruht aber gerade auf der Anwesenheit von Dimethylsiloxyketten. Die Kämmbarkeit und der Glanz des Haares sind deshalb nicht optimal gewährleistet.

Eine ähnliche Lehre ergibt sich aus der EU-PS 0 017 121 (entsprechend DE-OS 29 12 485). Auch hier sind Organopolysiloxane mit quaternären Ammoniumgruppen in Haarwasch- und Haarbehandlungsmitteln zur Verbesserung frisiertechnischen Eigenschaften der Haare beschrieben. Die Verbindungen entsprechen dabei der allgemeinen Formel

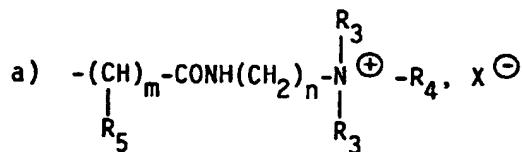
20

25



30 in der R₁ und R₂ einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Arylrest, p die Zahlen 0 bis 50 und R die Reste

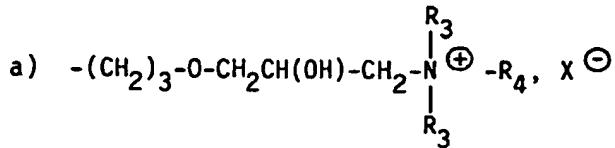
35



40

oder

45



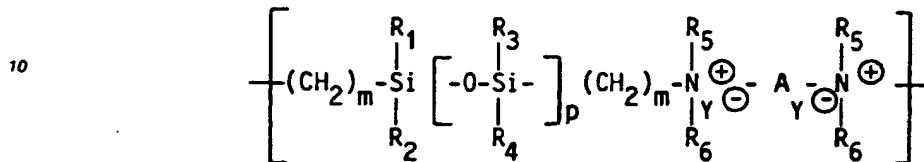
50

darstellen, wobei R₃ einen Alkyl- oder Hydroxy-alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R₄ einen Rest gleich R₃ oder Aryl-CH₂- oder den Allylrest, R₅ Wasserstoff oder den Methylrest, X[⊖] die Anionen Cl[⊖], Br[⊖], J[⊖], CH₃SO₄[⊖] oder C₂H₅SO₄[⊖] und m die Zahlen 2 bis 10, n die Zahlen 2 bis 4 bedeuten.

55 Ein Nachteil dieser Verbindungen besteht darin, daß die bei kleinen Werten von p, also relativ niedrigen Molekulargewichten, leicht ausgewaschen werden können, da der organische Charakter der Verbindungen überwiegt und ihre Substantivität gering ist. Bei hohen Molekulargewichten überwiegen zunehmend die Eigenschaften der Dimethylsiloxyeinheiten, während der Einfluß der quaternären Ammoniumgruppen ab-

nimmt. Im Hinblick auf die gewünschten anwendungstechnischen Eigenschaften ist man deshalb gezwungen, einen relativ engen Molekulargewichtsbereich einzuhalten, um eine Ausgewogenheit der gewünschten Eigenschaften zu gewährleisten.

Aus der DE-OS 33 40 708 sind polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren bekannt, die im wesentlichen aus den folgenden, wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel bestehen:



16 worin
A

eine α,ω -Bis-alkylpolysiloxangruppe oder eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffkette, die bis zu 6 aufeinanderfolgende Kohlenstoffatome enthält und die eine oder mehrere Hydroxygruppe(n) aufweisen und durch ein oder mehrere Sauerstoffatom(e) und/oder durch einen oder mehreren aromatischen Ring(e) unterbrochen sein kann, bedeutet;

20 R₁, R₂, R₃ und R₄,

die gleich oder verschieden sein können, einen C₁-C₆-Alkylrest oder einen Phenylerest bedeuten;

25 R₅
R₆

einen Methyl-, Ethyl- oder Hydroxyethylrest bedeutet;

einen C₁-C₁₈-Alkylrest oder einen bivalenten -CH₂-Rest bedeutet, wobei im letzteren Fall die beiden Reste R₆ miteinander verbunden sind und zusammen mit den beiden Stickstoffatomen und dem Rest A, der eine -CH₂-CH₂-Gruppe bedeutet, eine bivalente Piperazinogruppe bilden;

30

oder wobei die Reste R₅ und R₆ jeweils eine -CH₂-Gruppe bedeuten und zusammen mit den beiden Stickstoffatomen und dem Rest A, der eine CH₂-CH₂-Gruppe darstellt, einen bivalenten Triethylendiamino-Rest bilden;

oder wobei die Reste R₅ und R₆ miteinander verbunden sind und zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Heterocyclus, z.B. einen Piperidino-, Morpholino- oder Pyrrolidino-Cyclus, bilden;

35 Y⁻

ein Cl⁻, Br⁻, CH₃SO₃⁻ oder



40

Anion bedeutet;

m eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet; und

45 p eine ganze Zahl oder Dezimalzahl von 1 bis 50 bedeutet.

Polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren dieses Typs weisen die oben beschriebenen Nachteile der Verbindungen gemäß DE-OS 29 12 485 nicht auf. Der praktischen Verwendung dieser Verbindungen steht jedoch deren aufwendiges Herstellverfahren entgegen. Die Verbindungen sind in wirtschaftlich nicht vertretbaren Ausbeuten von ≤ 60% der Theorie herstellbar.

50 Schließlich sei noch auf die veröffentlichte europäische Patentanmeldung 0 095 238 verwiesen, die eine Zusammensetzung betrifft, die im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen besteht:

A) einem Siloxan der allgemeinen Formel



55

wobei R nur aufgabenhaft als eine funktionelle Gruppe angegeben ist, welche die Haftung am Haar bewirkt, z.B. eine Amino-, Carbonsäure- oder quaternäre Ammoniumgruppe. X ist ein Wasserstoffrest oder eine Phenyl-, Hydroxyl- oder gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, a

EP 0 282 720 B1

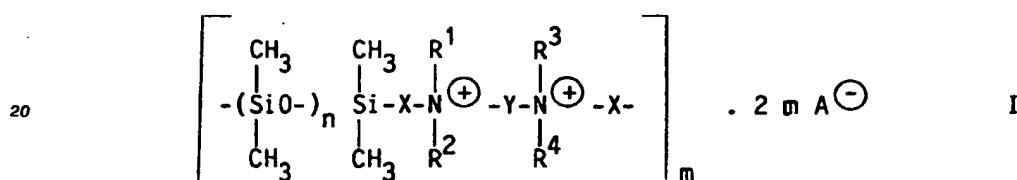
hat einen Wert von 0 bis 3, b hat einen Wert von 0 bis 1 und n + m hat einen Wert von 1 bis 1999, wobei n einen Wert von 0 bis 2000 und m einen Wert von 1 bis 2000 hat,

- B) einem Tensid,
- C) einem Zusatz zur Verbesserung der Gefrier/Auftau-Stabilität und
- D) Wasser.

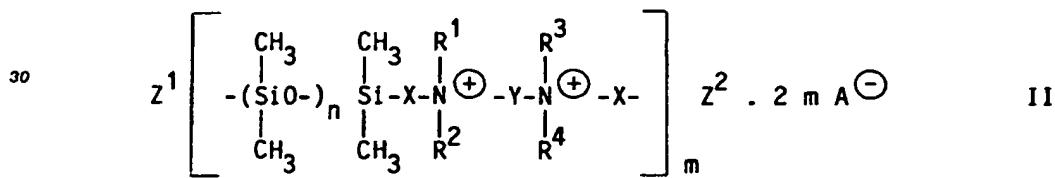
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, polyquaternäre Polysiloxan-Polymeren zu finden, welche sich mit wesentlich höheren Ausbeuten, als es nach dem Stand der Technik möglich ist, herstellen lassen und darüber hinaus das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweisen, welches durch die Kombination folgender Eigenschaften gegeben ist: gute Kämmbarkeit der behandelten Haare, ansprechender Glanz der Haare, erhöhte Substantivität und hierdurch bedingt verminderte Auswaschbarkeit der Verbindungen auf der Oberfläche der Haare, hohe antistatische Wirksamkeit der Verbindungen, gute physiologische Verträglichkeit der Verbindungen gegenüber den Haaren sowie dem Haarboden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Eigenschaften bei Polysiloxan-Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen zu finden sind, die aus cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel

15



25 und/oder aus linearen Verbindungen der allgemeinen Formel



35

bestehen, wobei

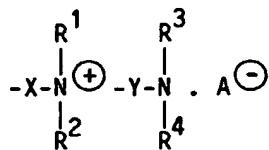
- X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,
- 40 Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann,
- Z¹ ein H, OH, ein Alkyl- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

50

55

EP 0 282 720 B1

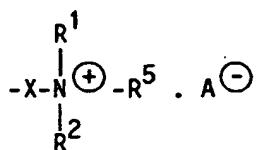
5



10

oder

15

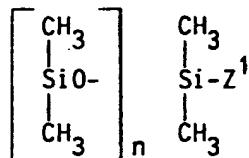


20

Z^2

hat, wobei R^5 ein Alkyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
die Gruppe

25



30

bedeutet,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ gleich oder verschieden sind und Alkyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste R^1 und R^3 oder R^2 und R^4 Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können,

35

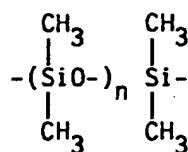
A^- ein anorganisches oder organisches Anion ist,

$n = 5$ bis 200 und

$m = \text{ganze Zahl } \geq 1$.

Die Polymeren entsprechen in ihrem Aufbau dem Typ AB, wobei der Block A durch die Formel

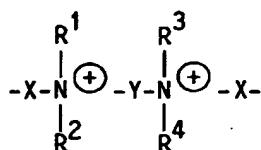
40



45

und der Block B durch die Formel

50

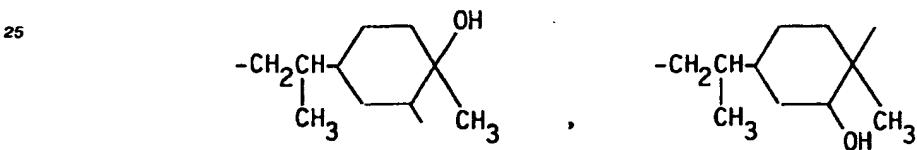
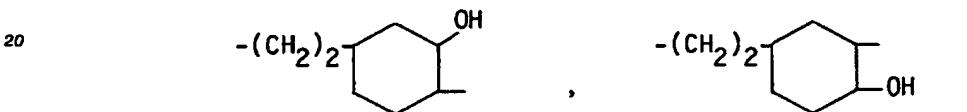
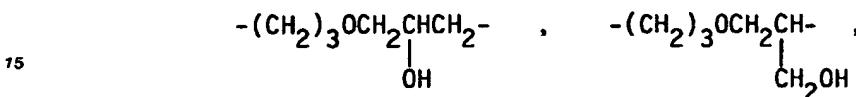


55

wiedergegeben wird.

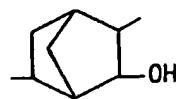
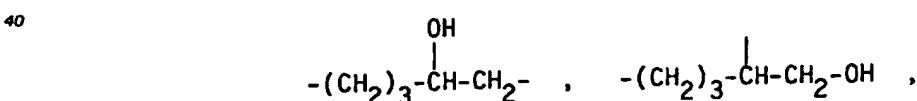
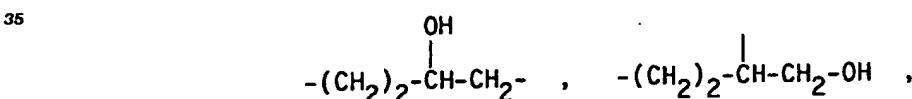
Ein besonderer Vorteil dieses polymeren Typus besteht darin, daß bei gegebenem Verhältnis der Blöcke A und B das Molekulargewicht praktisch beliebig eingestellt werden kann, ohne daß sich das Verhältnis der Dimethylsiloxeinheiten zu der Anzahl der Einheiten mit quaternären Stickstoffatomen verändert. Dies ist deshalb von Bedeutung, da eine Reihe von anwendungstechnischen Eigenschaften, wie die Viskosität der Lösungen der Polymeren, deren Pflegeeigenschaften für das Haar und weitere Eigenschaften, von dem Molekulargewicht abhängig sind und gerade in der Kosmetik Produkte mit höheren Molekulargewichten besonders erwünscht sind.

In der Formel I ist X ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann. Vorzugsweise weist der zweiwertige Kohlenwasserstoffrest 4 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Besonders bevorzugt sind die folgenden Reste



30

Beispiele weiterer Reste X sind

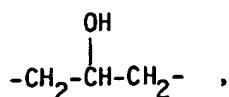


50

Y ist ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann. Bevorzugt sind zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Reste der Formel $-(\text{CH}_2)_o-$, wobei o 2 bis 6 ist.

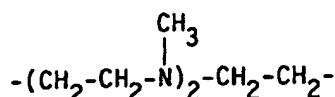
Weitere Beispiele geeigneter Reste Y sind

5

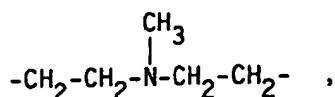


10

10



15

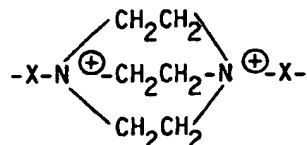


25

Die Reste R¹, R², R³ und R⁴ können gleich oder verschieden sein und die Bedeutung von Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder die von Benzylresten haben. Die Reste R¹ und R³ sowie die Reste R² und R⁴ können Bestandteil eines verbrückenden Alkylenrestes sein. Der Polymerblock B kann dabei folgende Struktur annehmen:

30

35



40

Vorzugsweise sind die Reste R¹, R², R³ und R⁴ Methylreste.

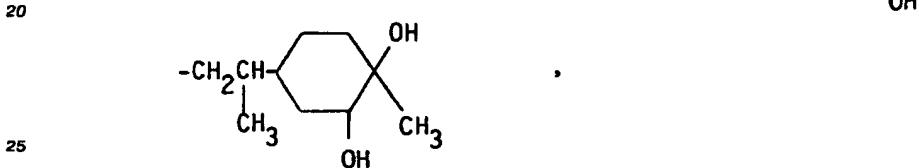
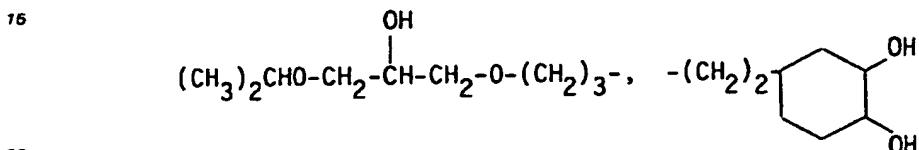
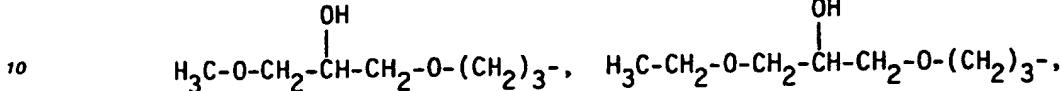
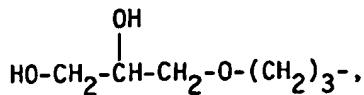
Beispiele von Endgruppen Z' sind

H-, HO-, H₃C-CH₂O-, (CH₃)₂CHO-

45

50

55



-C₈H₁₇
 A° ist ein beliebiges anorganisches oder organisches Anion. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen
 30 neuen Polymeren als Bestandteil von Haarpflegemitteln ist darauf zu achten, daß das Anion von einer
 physiologisch verträglichen Säure herrührt. Beispiele geeigneter Anionen sind Acetationen, Chloridionen,
 Bromidionen, Hydrogensulfationen, Sulfationen.

n definiert die Anzahl der Dimethylsiloxeinheiten im Block A und ist eine Zahl von 5 bis 200. Da es
 sich bei der angegebenen Formel I um eine allgemeine Formel handelt, stellen diese Zahlenwerte
 35 Mittelwerte dar.

m definiert die Anzahl der Polymerblöcke AB und ist gleich oder größer 1.

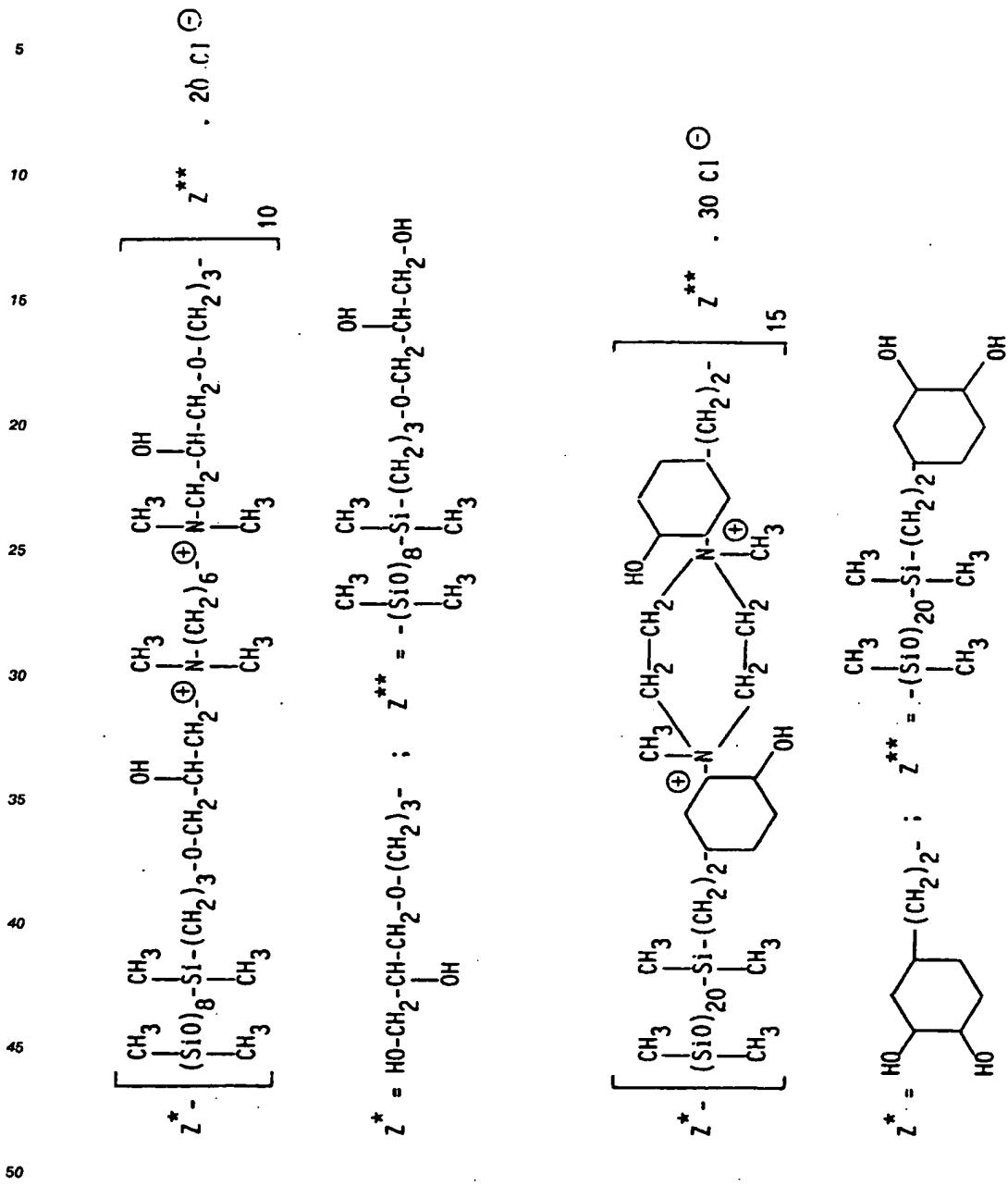
40

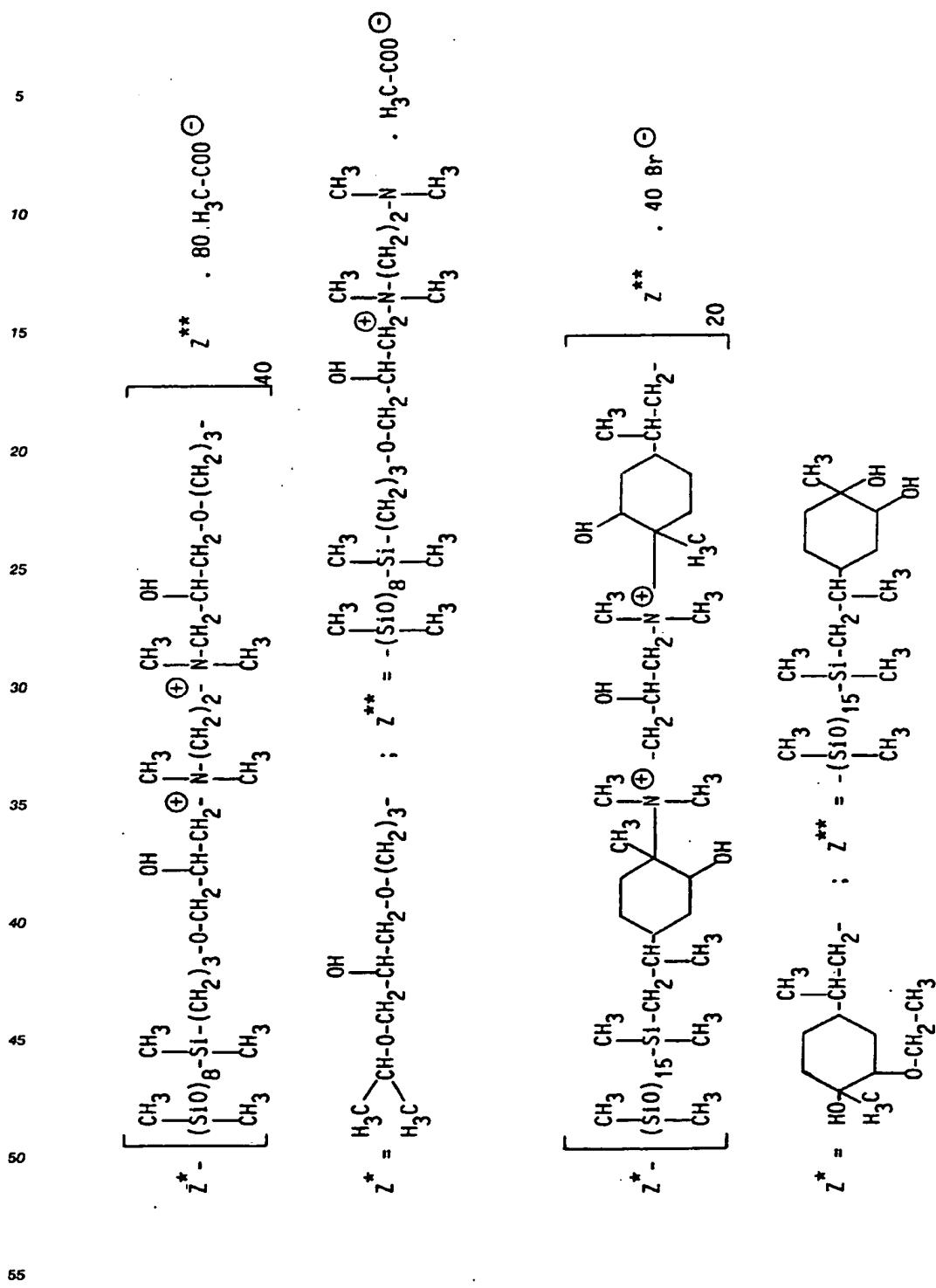
45

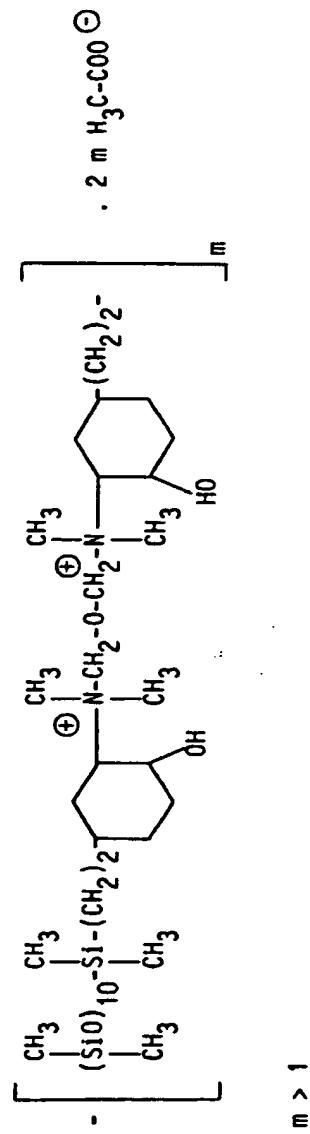
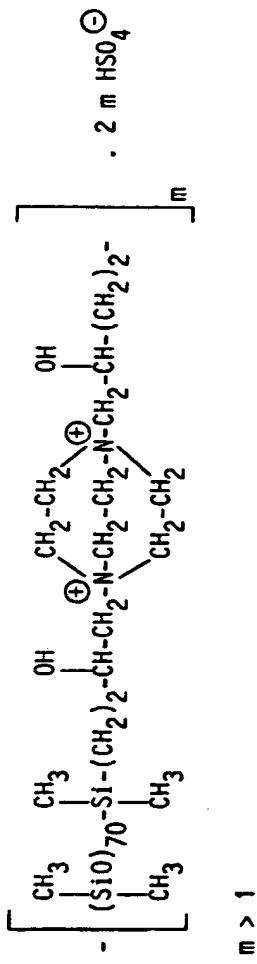
50

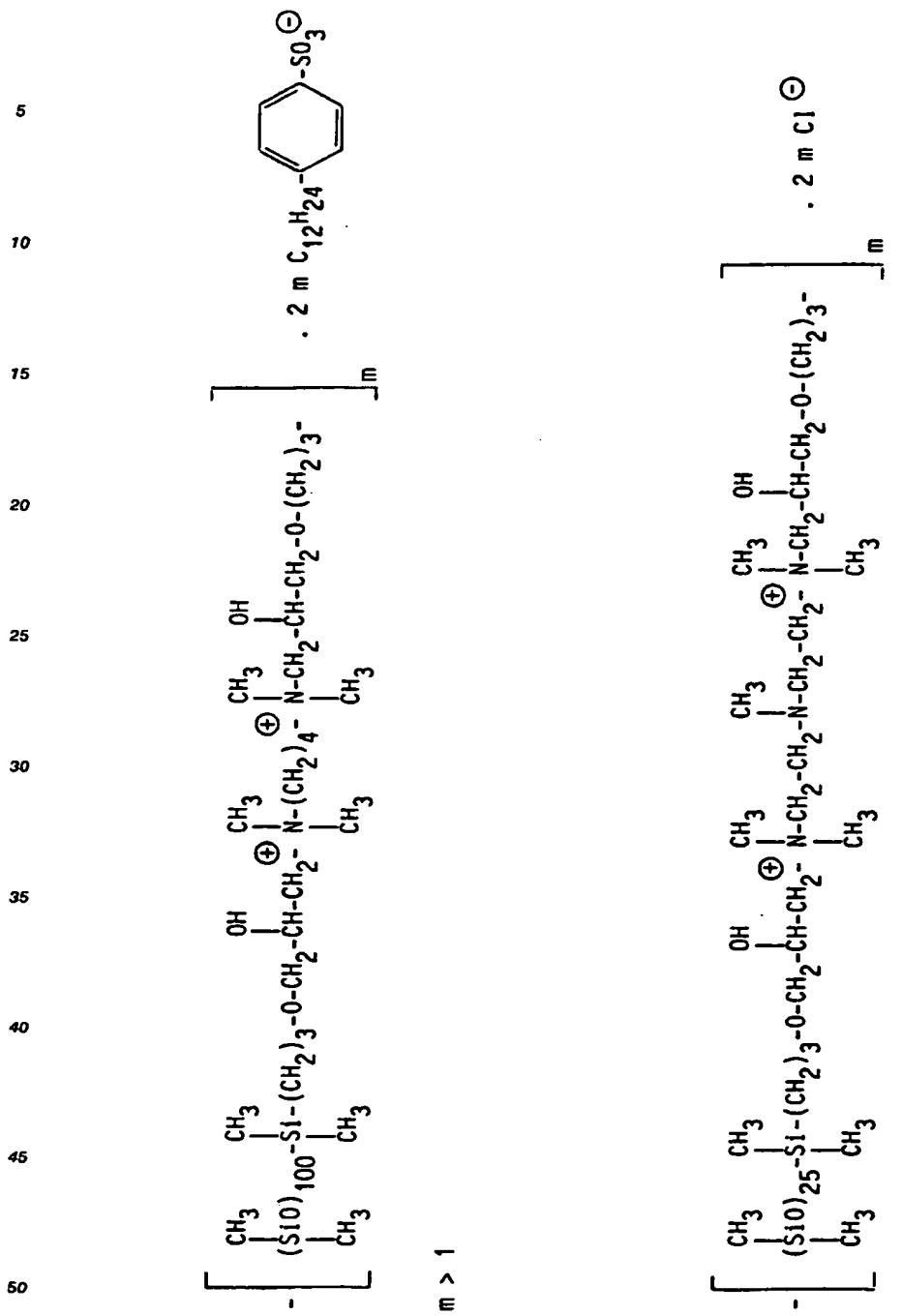
55

Beispiele erfindungsgemäßer Polymerer sind







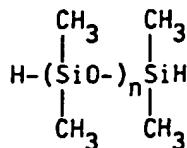


Die erfindungsgemäßen Produkte sind viskose bis hochviskose, ölige bis pastenartige, farblose bis schwach gelb oder rötlich gefärbte Produkte. Die Löslichkeit der erfindungsgemäßen Polymeren wird durch das Verhältnis der Dimethylsiloxyeinheiten und der Zahl der quaternären Ammoniumgruppen und durch das Molekulargewicht der Verbindungen bestimmt.

EP 0 282 720 B1

Für die Anwendung in der Kosmetik, speziell in Haarpflegemitteln, sind im allgemeinen Produkte bevorzugt, die in Wasser oder in wassermischbaren Hilfslösungsmitteln, wie ein- oder mehrwertigen Alkoholen, löslich sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in der Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst α,ω -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel



15 mit, bezogen auf SiH-Gruppen, äquimolaren Mengen eines Epoxides, welches endständig eine olefinische Bindung hat, wobei das Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150 °C in an sich bekannter Weise umsetzt und das so erwähnte Reaktionsprodukt mit einem ditertiären Diamin der allgemeinen Formel

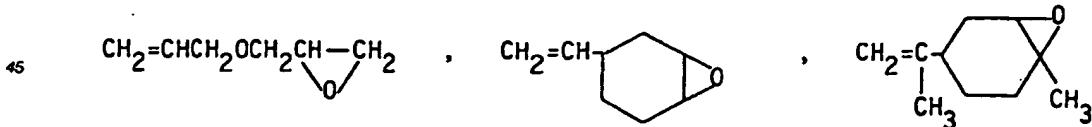
20



in Gegenwart von 2 Moläquivalenten Säure HA, bezogen auf Diamin, bei Temperaturen von 40 bis 120 °C
30 in solchen Mengen umsetzt, daß jeder Epoxidgruppe eine tertiäre Amingruppe entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist ein in an sich bekannter Weise ablaufendes Verfahren. Das Verfahren geht von Wasserstoffpolysiloxanen mit endständigen SiH-Gruppen aus, wobei die Anzahl der Dimethylsiloxeinheiten entsprechend dem gewünschten Endprodukt ausgewählt wird. An die endständigen SiH-Gruppen der Wasserstoffpolysiloxane werden nun äquimolare Mengen eines Epoxides angelagert,
35 wobei das Epoxid endständig eine olefinische Doppelbindung aufweist, mindestens 4 Kohlenstoffatome hat und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann. Die Anlagerung der endständigen olefinisch ungesättigten Gruppe an die SiH-Gruppe erfolgt in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150 °C. Als Hydrosilylierungskatalysator können die hierfür bekannten Platinikatalysatoren, wie z.B. hexachloroplatinsäure oder cis-Dichlorodiaminplatin, verwendet werden.

40 Vorzugsweise werden als Epoxide mit endständiger olefinischer Gruppe solche der Formel

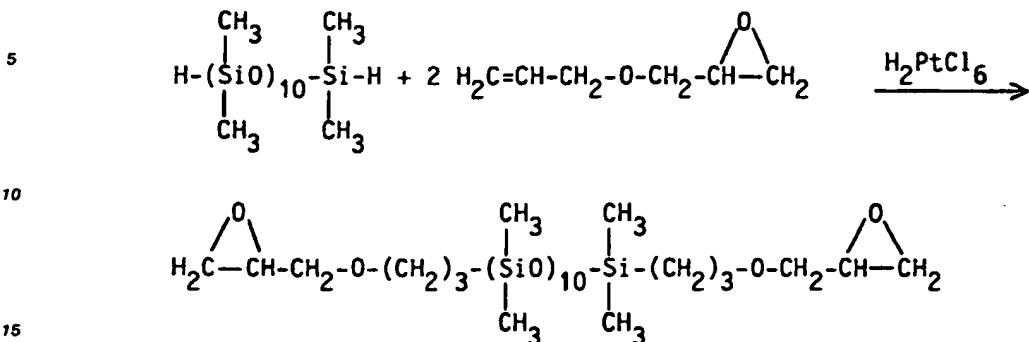


50 eingesetzt.

55

EP 0 282 720 B1

Dieser erste Reaktionsschritt wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:



Das so erhaltene Reaktionsprodukt wird nun mit einem tertären Diamin der allgemeinen Formel



in Gegenwart von 2 Moläquivalenten der Säure HA, bezogen auf Diamin, bei Temperaturen von 40 bis 120 °C in solchen Mengen umgesetzt, daß jeder Epoxidgruppe eine tertäre Amingruppe entspricht.

Vorzugsweise verwendet man als tertäre Diamine solche der Formel



wobei $o = 2$ bis 6 ist.

Die erste Stufe des zweistufigen Herstellungsverfahrens wird vorzugsweise ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt. Die zweite Stufe der Umsetzung erfolgt vorzugsweise in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung. Die maximale Umsetzungstemperatur der Reaktion der zweiten Stufe ergibt sich deshalb im allgemeinen aus der Rückflußtemperatur des verwendeten Lösungsmittels. Sie soll jedoch 120 °C nicht überschreiten.

Die Ausbeuten bei dem erfindungsgemäßen Verfahren betragen im allgemeinen mindestens 90, meist jedoch 95 % der Theorie und liegen zum Teil noch darüber.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung liegt in der Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in der Kosmetik, insbesondere, wie eingangs ausgeführt, in der Verwendung der Verbindungen in Zubereitungen zur Pflege der Haare. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen die geforderte Kombination der Eigenschaften, die eingangs aufgezählt worden sind, auf.

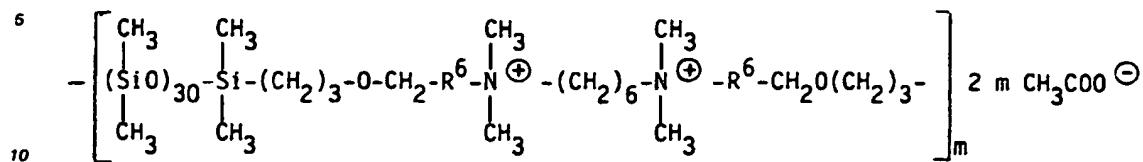
Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen und die Eigenschaften dieser Verbindungen sind in den folgenden Beispielen näher beschrieben.

50

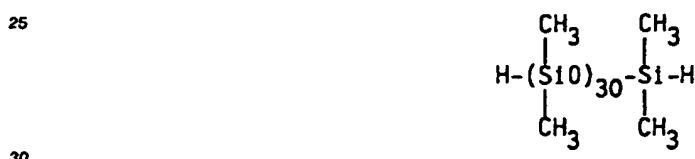
55

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen Polymeren der allgemeinen Formel

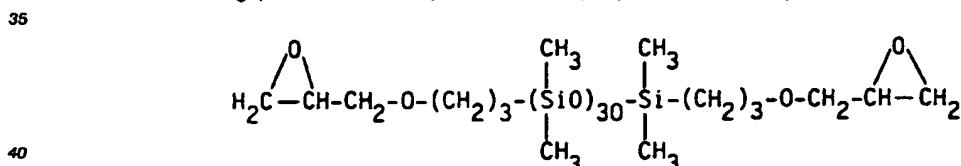


20 In einem 0,5 l Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühlern, werden 30 g (0,26 Mol) Allylglycidether zusammen mit 0,022 g ($7,4 \times 10^{-5}$ Mol) $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C erwärmt. Hierzu werden innerhalb 15 Minuten 228 g (0,1 Mol) eines α,ω -Wasserstoffsiloxans der allgemeinen Formel



getropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 Stunden bei 115°C gerührt, anschließend wird der überschüssige Allylglycidether bei 0,2 bar und 100°C abdestilliert.

Erhalten: 246 g (0,098 Mol; 98 %) eines α,ω -Diepoxy-siloxans der allgemeinen Formel



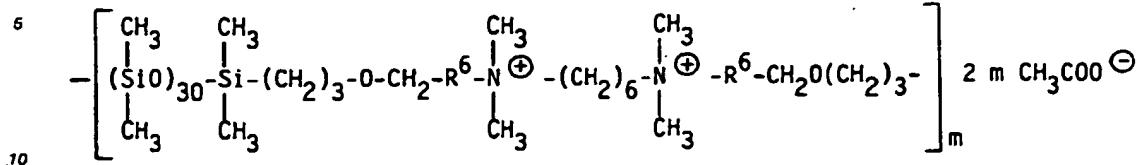
45 Zur weiteren Umsetzung werden in einem 1 l Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühlern, 14,1 g (0,098 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin mit 40 g H_2O vorgelegt und bei 20°C mit 12 g (0,2 Mol) Essigsäure versetzt. Nach 30 Minuten wird auf 50°C erwärmt, das oben erhaltene α,ω -Diepoxy-siloxan zugetropft und nach Zugabe von 100 ml Isopropanol auf Rückflußtemperatur erwärmt und 6 Stunden gerührt. Das Wasser/Isopropanol-Gemisch wird bei 100°C und 0,2 bar abdestilliert.

50 Erhalten:

268 g polyquaternäres Polysiloxan-Polymer; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur kaum fließfähig;
quaternärer Stickstoff gef.: 0,9 % theor.: 1,0 %.

Beispiel 2

Herstellung eines Polymeren der allgemeinen Formel



$m > 1$

15 Durchführung wie in Beispiel 1 beschrieben mit N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin anstelle von N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-butandiamin.

Ansatz:

20

25

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-hexandiamin:	16,8 g (0,098 Mol)
Essigsäure:	12 g (0,2 Mol)
α,ω -Diepoxydioxan aus Beispiel 1:	245 g (0,098 Mol)
Wasser:	40 g
Isopropanol:	100 g

Erhalten:

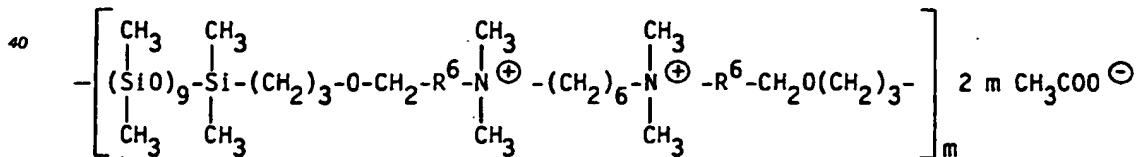
30

272 g polyquaternäres Polysiloxan-Polymer; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur kaum fließfähig;
quaternärer Stickstoff gef.: 1,0 % theor.: 1,0 %.

35

Beispiel 3

Herstellung eines Polymeren der allgemeinen Formel

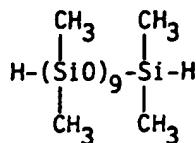


$m > 1$

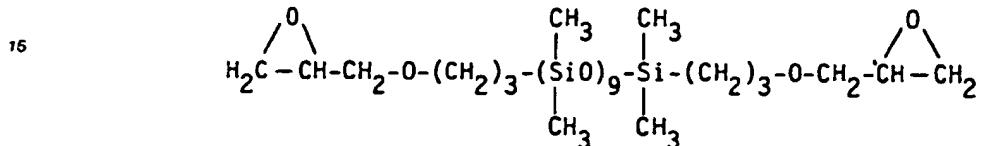
50 In einem 0,5 l Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler, werden 57 g (0,5 Mol) Allylglycidether zusammen mit $0,022 \text{ g } (7.4 \times 10^{-5} \text{ Mol}) (\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C erwärmt. Hierzu werden innerhalb 15 Minuten 145 g (0,2 Mol) eines α,ω -Wasserstoffsiloxans der allgemeinen Formel

55

EP 0 282 720 B1



getropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 3 Stunden bei 115 °C gerührt, anschließend wird der über-
10 schlüssige Allylglycidether bei 0,2 bar und 100 °C abdestilliert.
Erhalten: 182 g (0,19 Mol ; 95 %) eines α,ω -Diepoxydioxans der allgemeinen Formel



20 Zur weiteren Umsetzung werden in einem 1 l Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler, 32,7 g (0,19 Mol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,6-butandiamin mit 40 g H₂O vorgelegt und bei 20 °C mit 24 g (0,4 Mol) Essigsäure versetzt. Nach 30 Minuten wird auf 50 °C erwärmt, das oben erhaltene α,ω -Diepoxydioxan zugetropft und nach Zugabe von 100 ml Isopropanol auf Rückflußtemperatur 25 erwärmt und 5 Stunden gerührt. Das Wasser/Isopropanol-Gemisch wird bei 100 °C und 0,2 bar abdestilliert.

Erhalten:

236 g polyquaternäres Polysiloxan-Polymer; gelbes bis rötlich gefärbtes Produkt, bei Raumtemperatur
30 kaum fließfähig:
quaternärer Stickstoff gef.: 2,2 % theor.: 2,2 %.

Beispiel 4

35 Herstellung Überprüfung von Haarbehandlungsmitteln unter Verwendung der in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten polyquaternären Polysiloxan-Polymeren (%-Angaben in Gew.-%)

40

45

50

55

Konditioniershampoo I

Konditioniershampoo II

5

Zusammensetzung:

	A	Tego®-Betain L 7 ¹⁾ ANTIL® 141 LIQUID ²⁾	2 % 3 %	Tego®-Betain L 7 ¹⁾ ANTIL® 141 LIQUID ²⁾	3 % 3 %
10	B	Polyquat aus Beisp. 1 1,2-Propylenglykol	2 % 4 %	Polyquat aus Beisp. 2 1,2-Propylenglykol	2 % 4 %
15	C	Natriumlaurylether- sulfat	10 %	Triethanolaminlauryl- sulfat	12 %
20	E	Natriumchlorid	3,5 %	-	
	D	Wasser	75,5 %	Wasser	76 %

Zur Herstellung werden die Bestandteile in der aufgeführten Reihenfolge (A→E) zusammengegeben. Jede Mischung muß vor Zugabe weiterer Komponenten klar gelöst sein.

30

Cremespülung

	A	TEGINACID® X ³⁾	6 %
		Cetylalkohol	0,5 %
35	B	Polyquat aus Beisp. 3	2 %
		Wasser	91,5 %

Zur Herstellung werden A und B zusammengegeben, homogenisiert und unter Röhren abgekühlt.

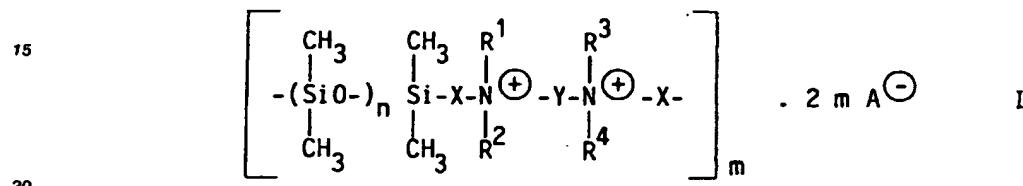
45

- 1) Tego®-Betain L 7 = Cocamidopropyl-Betain (1-alkylamino-3-dimethylammonium-propan-3-carboxymethyl-betaein)
- 50 2) ANTIL® 141 LIQUID ist ein flüssiges Verdickungsmittel auf der Basis eines nichtionogenen Fettsäure-polyalkylenglykolesters
- 55 3) TEGINACID® X ist ein O/W-Emulgator auf der Basis einer Mischung von Glycerinmono/distearaten mit Polyglykolfettalkoholethern

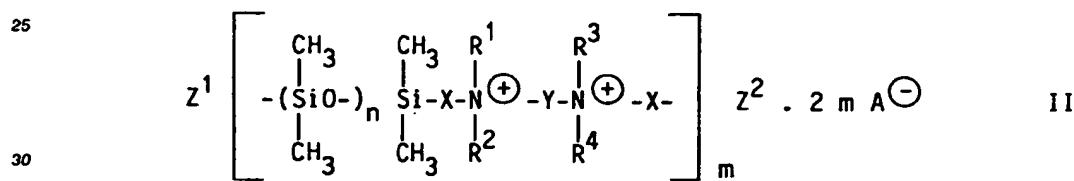
In der praktischen Anwendung beim halbseitigen Vergleichstest auf menschlichem Haar ergibt sich gegenüber Shampooformulierungen bzw. Cremespülungen mit polyquaternären Siloxanen aus dem Stand der Technik sowie gegenüber Konditionershampoos und Cremespülungen des Marktes auf Basis rein organischer Polyquats eine verbesserte Naß- und Trockenkämmbarkeit, besserer Glanz sowie verringerte elektrostatische Aufladung der behandelten Haare.

Patentansprüche**Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, DE, FR, GB, IT, NL**

10 1. Polysiloxan-Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen, die aus cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel



und/oder aus linearen Verbindungen der allgemeinen Formel



bestehen, wobei

35 X ein Zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,

40 Y ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann,

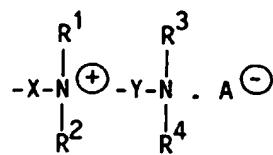
Z' ein H, OH, ein Alkyl- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

45

50

55

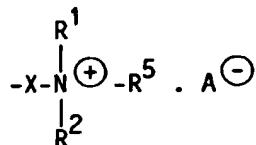
5



10

oder

15

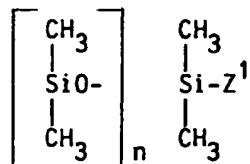


20

Z²

hat, wobei R⁵ ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
die Gruppe

25



30

bedeutet,

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste R¹ und R³ oder R² und R⁴ Bestandteile eines verbrückenden Alkylenrestes sein können,

35

A[⊖] ein anorganisches oder organisches Anion ist,

n

= 5 bis 200 und

m = ganze Zahl ≥ 1.

2. Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Rest der Gruppe

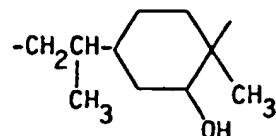
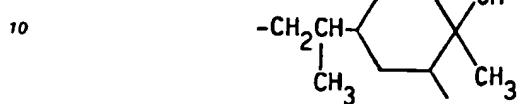
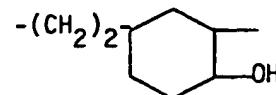
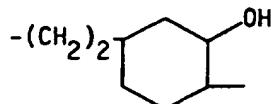
40



45

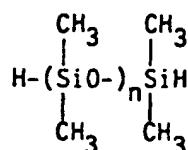
50

55



15 ist.

3. Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein Rest $-(\text{CH}_2)_o-$ ist, wobei $o = 2$ bis 6 ist.
- 20 4. Polymere nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 Methylreste sind.
- 25 5. Verfahren zur Herstellung der Polymeren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst α,ω -Wasserstoffpolysiloxane der allgemeinen Formel

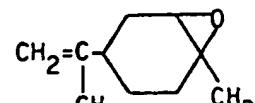
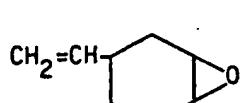
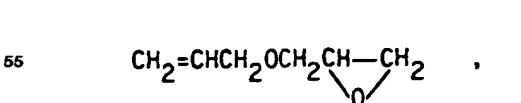


35 mit, bezogen auf SiH-Gruppen, äquimolaren Mengen eines Epoxides, welches endständig eine olefinische Bindung hat, wobei das Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilyierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C in an sich bekannter Weise umsetzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt mit einem ditertiären Diamin der allgemeinen Formel



45 in Gegenwart von 2 Moläquivalenten Säure HA, bezogen auf Diamin, bei Temperaturen von 40 bis 120°C in solchen Mengen umgesetzt, daß jeder Epoxidgruppe eine tertiäre Aminogruppe entspricht.

- 50 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die α,ω -Wasserstoffpolysiloxane mit einem Epoxid aus der Gruppe



umsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das in der ersten Stufe erhaltene Epoxidgruppen aufweisende Polysiloxan mit Aminen der Formel

5



wobei o = 2 bis 6 ist, umsetzt.

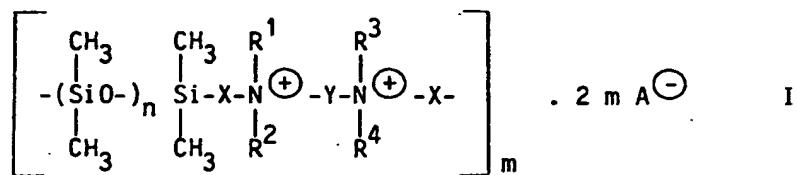
10 8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des in der ersten Stufe erhaltenen Epoxidgruppen aufweisenden Polysiloxans mit dem diteriären Diamin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung durchführt.

15 9. Verwendung der Verbindungen der Ansprüche 1 bis 4 in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Zubereitungen zur Pflege der Haare.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

20 1. Verfahren zur Herstellung von Polysiloxan-Polymeren mit quaternären Ammoniumgruppen, die aus cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel

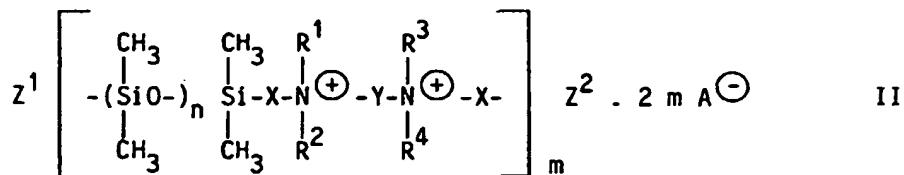
25



30

und/oder aus linearen Verbindungen der allgemeinen Formel

35



40

bestehen, wobei

X

ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweist und der durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann,

Y

ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen ist, der eine Hydroxylgruppe aufweisen und der durch ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom unterbrochen sein kann,

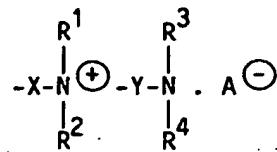
50

Z¹

ein H, OH, ein Alkyl- oder ein Alkoxyrest ist, oder die Bedeutung eines Kohlenwasserstoffrestes mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen hat, der eine oder mehrere Hydroxylgruppe(n) aufweist und durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann oder die Bedeutung des Restes

55

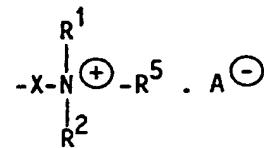
5



10

oder

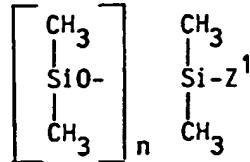
15



20

hat, wobei R^5 ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,
die Gruppe

25



30

R^1, R^2, R^3, R^4 bedeutet,
gleich oder verschieden sind und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder
Benzylreste bedeuten oder jeweils die Reste R^1 und R^3 oder R^2 und R^4 Bestand-

35

teile eines verbrückenden Alkylrestes sein können,

A^e ein anorganisches oder organisches Anion ist,

n

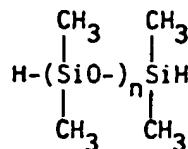
= 5 bis 200 und

m

= ganze Zahl ≥ 1 ,

dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst α,ω -Wasserstoffpolysiloxane

40



45

mit, bezogen auf SiH-Gruppen, äquimolaren Mengen eines Epoxides, welches endständig eine olefinische Bindung hat, wobei das Epoxid mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist und zusätzlich eine nichtcyclische Ethergruppe enthalten kann, in Gegenwart eines Hydrosilylierungskatalysators bei Temperaturen von 50 bis 150°C in an sich bekannter Weise umsetzt und das so erhaltene Reaktionsprodukt mit einem ditertiären Diamin der allgemeinen Formel

55

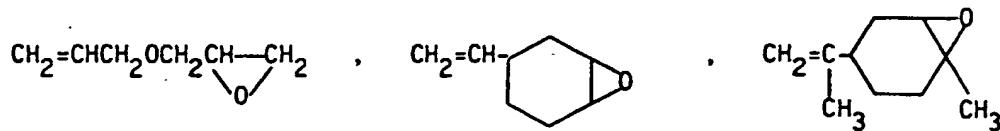


in Gegenwart von 2 Moläquivalenten Säure HA, bezogen auf Diamin, bei Temperaturen von 40 bis
10 120 °C in solchen Mengen umgesetzt, daß jeder Epoxidgruppe eine tertiäre Amingruppe entspricht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die α,ω -Wasserstoffpolysiloxane mit einem Epoxid aus der Gruppe

15

20



umgesetzt.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das in der ersten Stufe erhaltene Epoxidgruppen aufweisende Polysiloxan mit Aminen der Formel



30 wobei o = 2 bis 6 ist, umgesetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des in der ersten Stufe erhaltenen Epoxidgruppen aufweisenden Polysiloxans mit dem diteriären Diamin in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung durchführt.

35

5. Verwendung der gemäß Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Verbindungen in kosmetischen Zubereitungen, insbesondere in Zubereitungen zur Pflege der Haare.

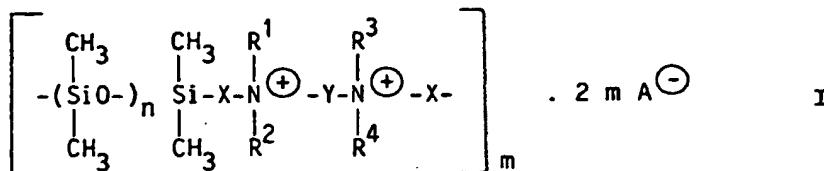
Claims

40 Claims for the following Contracting States : BE, DE, FR, GB, IT, NL

1. Polysiloxane polymers containing quaternary ammonium groups, which comprise cyclic compounds of the general formula

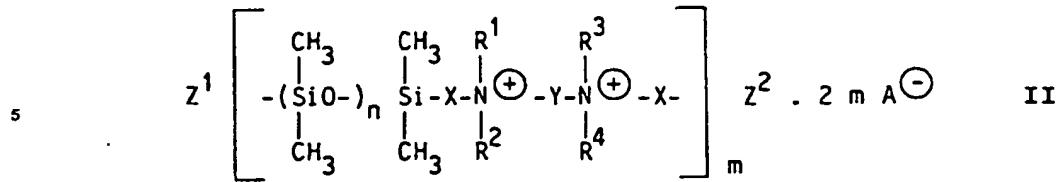
45

50

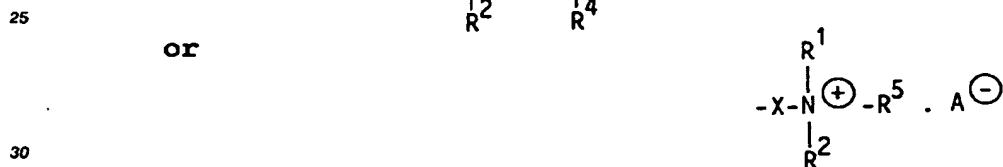
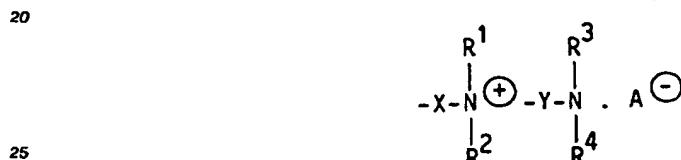


and/or linear compounds of the general formula

55



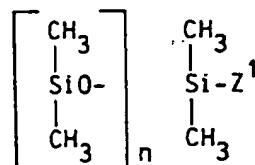
10 where
 X is a divalent hydrocarbon radical having at least 4 carbon atoms which contains a hydroxyl group and may be interrupted by an oxygen atom,
 Y is a divalent hydrocarbon radical having at least 2 carbon atoms which contains a hydroxyl group and may be interrupted by an oxygen or nitrogen atom,
 15 Z¹ is an H, OH, alkyl or alkoxy radical or is a hydrocarbon radical having at least 4 carbon atoms which contains one or more hydroxyl group(s) and may be interrupted by one or more oxygen atoms, or is a



30 radical where R⁵ is an alkyl radical having 1 to 20 carbon atoms
 Z² is the

35

40



45

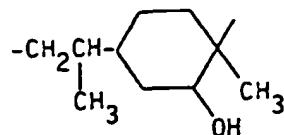
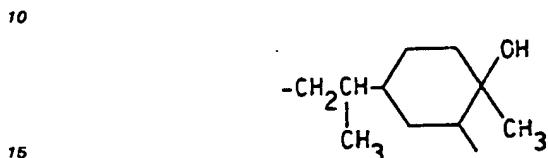
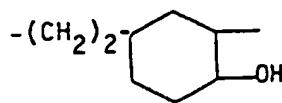
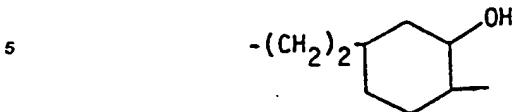
R¹, R², R³ and R⁴ group,
 are identical or different and are alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms or benzyl radicals, or in each case the radicals R¹ and R³ or R² and R⁴ may be constituents of a bridging alkylene radical,

50

A^e is an inorganic or organic anion,
 n is from 5 to 200, and
 m is an integer ≥ 1.

55

2. Polymers according to Claim 1, characterised in that X is a radical from the group consisting of



3. Polymers according to Claim 1 or 2, characterised in that Y is a $-(CH_2)_n-$ radical where n is from 2 to 6.

20 4. Polymers according to one or more of the preceding claims, characterised in that R¹, R², R³ and R⁴ are methyl radicals.

5. Process for the preparation of polymers according to Claims 1 to 4, characterised in that first α,ω -hydropolysiloxanes of the general formula

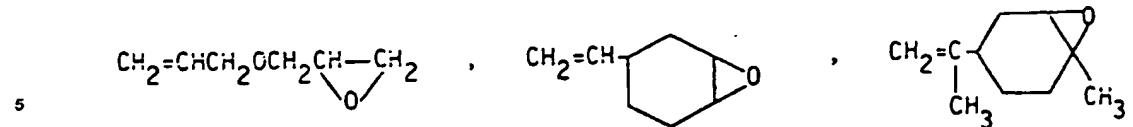


35 are reacted in a manner known per se with, based on SiH groups, equimolar amounts of an epoxide which contains a terminal olefinic bond, where the epoxide has at least 4 carbon atoms and may additionally contain an acyclic ether group, in the presence of a hydrosilylation catalyst at temperatures of from 50 to 150°C, and the resultant reaction product is reacted with a tertiary diamine of the general formula

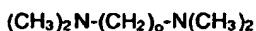


in the presence of 2 mol equivalents of an acid HA, based on diamine, at temperatures of from 40 to 120°C in such amounts that one tertiary amino group corresponds to each epoxide group.

6. Process according to Claim 5, characterised in that the α,ω -hydropolysiloxanes are reacted with an epoxide from the group consisting of



10 7. Process according to Claim 5, characterised in that the polysiloxane containing epoxide groups which is obtained in the first step is reacted with amines of the formula



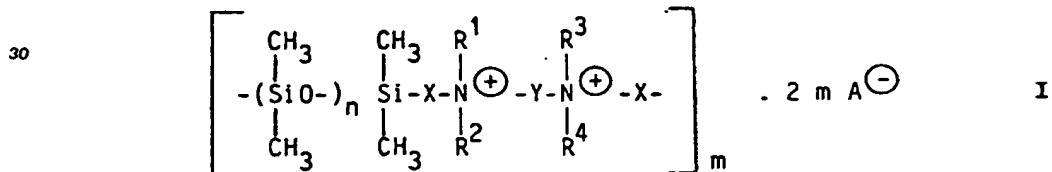
15 where o is from 2 to 6.

8. Process according to Claim 5, characterised in that the reaction of the polysiloxane containing epoxide groups which is obtained in the first step with the ditertiary diamine is carried out in aqueous or aqueous-alcoholic solution.

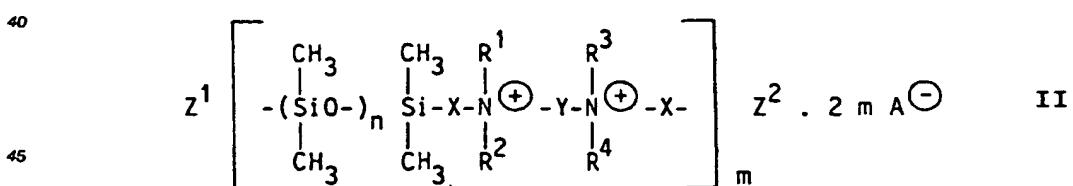
20 9. Use of the compounds of Claims 1 to 4 in cosmetic preparations, in particular in hair-care preparations.

Claims for the following Contracting State : ES

25 1. Process for the preparation of polysiloxane polymers containing quaternary ammonium groups, which comprise cyclic compounds of the general formula



and/or linear compounds of the general formula



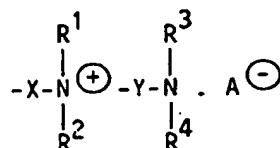
where

50 X is a divalent hydrocarbon radical having at least 4 carbon atoms which contains a hydroxyl group and may be interrupted by an oxygen atom,

Y is a divalent hydrocarbon radical having at least 2 carbon atoms which contains a hydroxyl group and may be interrupted by an oxygen or nitrogen atom,

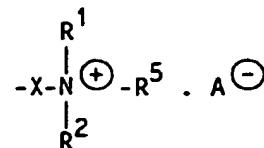
55 Z¹ is an H, OH, alkyl or alkoxy radical or is a hydrocarbon radical having at least 4 carbon atoms which contains one or more hydroxyl group(s) and may be interrupted by one or more oxygen atoms, or is a

5



or

10

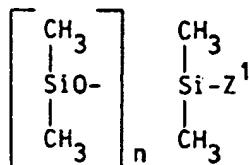


15

Z²

radical where R⁵ is an alkyl radical having 1 to 20 carbon atoms,
is the

20



25

group,

R¹, R², R³ and R⁴ are identical or different and are alkyl radicals having 1 to 4 carbon atoms or
benzyl radicals, or in each case the radicals R¹ and R³ or R² and R⁴ may be
constituents of a bridging alkylene radical,

30

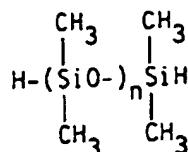
A⁰ is an inorganic or organic anion,

n is from 5 to 200, and

m is an integer ≥ 1,

characterised in that first α,ω-hydropolysiloxanes of the general formula

35



40

45

are reacted in a manner known per se with, based on SiH groups, equimolar amounts of an epoxide
which contains a terminal olefinic bond, where the epoxide has at least 4 carbon atoms and may
additionally contain an acyclic ether group, in the presence of a hydrosilylation catalyst at temperatures
of from 50 to 150 °C, and the resultant reaction product is reacted with a ditertiary diamine of the
general formula

50

55

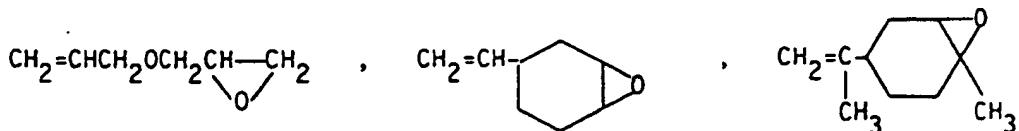


in the presence of 2 mol equivalents of an acid HA, based on diamine, at temperatures of from 40 to

120 °C in such amounts that one tertiary amino group corresponds to each epoxide group.

2. Process according to Claim 1, characterised in that α,ω -hydropolysiloxanes are reacted with an epoxide from the group consisting of

5



10

3. Process according to Claim 1, characterised in that the polysiloxane containing epoxide groups which is obtained in the first step is reacted with amines of the formula



where α is from 2 to 6.

20

4. Process according to Claim 1, characterised in that the reaction of the polysiloxane containing epoxide groups which is obtained in the first step with the ditertiary diamine is carried out in aqueous or aqueous-alcoholic solution.
5. Use of the compounds prepared according to Claims 1 to 4 in cosmetic preparations, in particular in hair-care preparations.

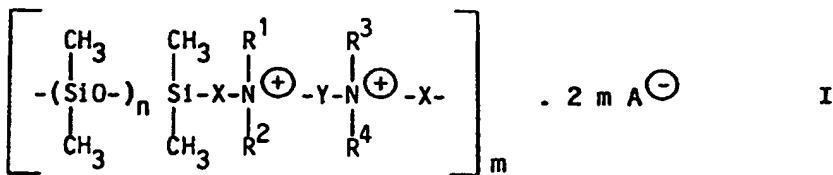
Reverendations

Revendications pour les Etats contractants suivants :BE, DE, FR, GB, IT, NL

30

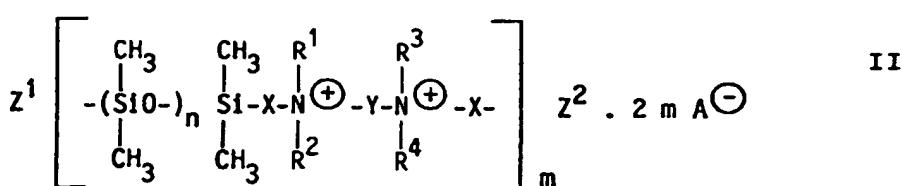
1. Polymères de polysiloxanes contenant des groupes d'ammonium quaternaire, qui sont formés de composés cycliques de formule générale :

33



40

et/ou de composés linéaires de formule générale :



50

où

représente un reste hydrocarbure bivalent comportant au moins 4 atomes de carbone, qui comporte un groupe hydroxyle et peut être interrompu par un atome d'oxygène,

Y

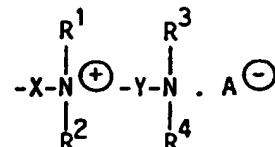
représente un reste hydrocarbure bivalent comportant au moins 2 atomes de carbone, qui peut comporter un groupe hydroxyle et être interrompu par un atome

d'oxygène ou d'azote.

Z^1 représente H, OH ou un reste alkyle ou alcoxy, ou bien a la signification d'un reste hydrocarbure comportant au moins 4 atomes de carbone, qui comporte un ou plusieurs groupes hydroxyles et peut être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ou bien a la signification du reste :

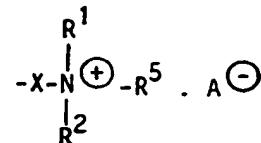
5

10



ou

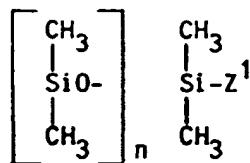
15



20

où R^5 représente un reste alkyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone, Z^2 représente le groupe

25



30

R^1, R^2, R^3, R^4 sont identiques ou différents les uns des autres et représentent des restes alkyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou des restes benzyles, ou bien les restes R^1 et R^3 ou R^2 et R^4 peuvent être, dans chaque cas, des constituants d'un reste alkyle portant,

35

A^e représente un anion inorganique ou organique,

$n = 5$ à 200, et

$m =$ un nombre entier ≥ 1 .

40

2. Polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que X est un reste du groupe :

45



50

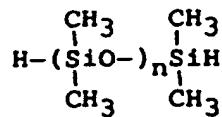


55



EP 0 282 720 B1

3. Polymères selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que Y est un reste $-(CH_2)_o-$ où o = 2 à 6.
4. Polymères selon une ou plusieurs des revendications précédentes, caractérisés en ce que R¹, R², R³ et R⁴ sont des restes méthyle.
5. Procédé de préparation des polymères selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on fait d'abord réagir des α,ω -hydrogénopolysiloxanes de formule générale :

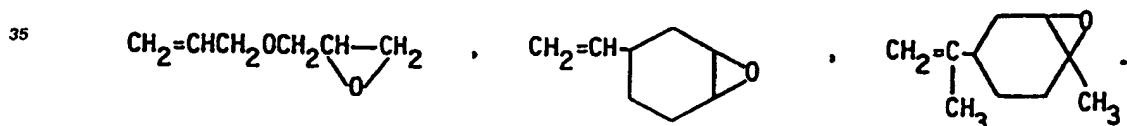


15 avec, par rapport aux groupes SiH, des quantités équimolaires d'un époxyde qui comporte une liaison oléfinique en fin de chaîne, cet époxyde comportant au moins 4 atomes de carbone et pouvant contenir, en outre, un groupe d'éther non cyclique, en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, à une température comprise entre 50 et 150 °C, de manière connue en soi, et on fait réagir le produit de réaction ainsi obtenu avec une diamine tertiaire de formule générale :



25 en présence de 2 équivalents molaires d'acide HA, par rapport à la diamine, à une température comprise entre 40 et 120 °C, en des quantités telles qu'à chaque groupe d'époxyde correspond un groupe d'amino tertiaire.

30 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir les α,ω -hydrogénopolysiloxanes avec un époxyde choisi dans le groupe constitué de :



40 7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir le polysiloxane comportant des groupes époxydes, obtenu lors de la première étape, avec des amines de formule :



dans laquelle o = 2 à 6.

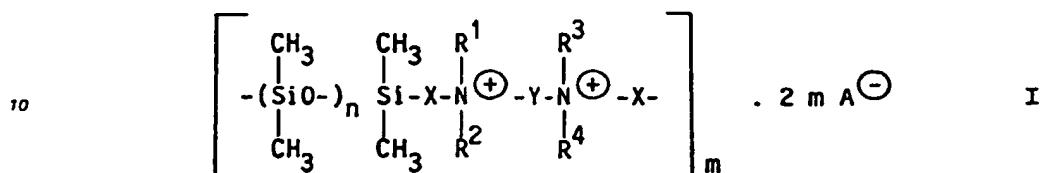
50 8. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction du polysiloxane comportant des groupes époxydes, obtenu lors de la première étape, avec l'amine tertiaire, en solution aqueuse ou aqueuse-alcoolique.

55 9. Utilisation des composés selon les revendications 1 à 4, dans des préparations cosmétiques, en particulier dans des préparations pour les soins des cheveux.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

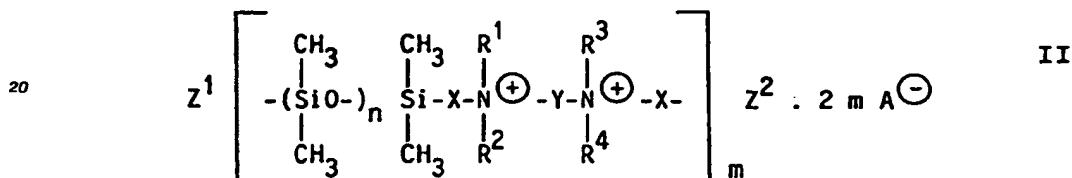
1. Procédé de préparation de polymères de polysiloxanes contenant des groupes d'ammonium quaternaire, qui sont formés de composés cycliques de formule générale :

5



15

et/ou de composés linéaires de formule générale :



25

où

X

représente un reste hydrocarbure bivalent comportant au moins 4 atomes de carbone, qui comporte un groupe hydroxyle et peut être interrompu par un atome d'oxygène,

30

Y

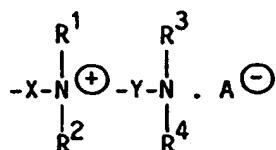
représente un reste hydrocarbure bivalent comportant au moins 2 atomes de carbone, qui peut comporter un groupe hydroxyle et être interrompu par un atome d'oxygène ou d'azote,

35

Z¹

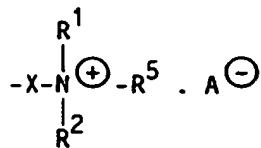
représente H, OH ou un reste alkyle ou alcoxy, ou bien a la signification d'un reste hydrocarbure comportant au moins 4 atomes de carbone, qui comporte un ou plusieurs groupes hydroxyles et peut être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ou bien a la signification du reste :

40



45

ou



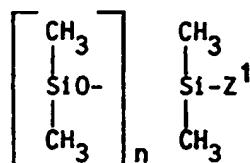
50

Z²

où R⁵ représente un reste alkyle comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
représente le groupe

55

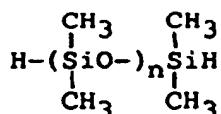
5



10 R¹, R², R³, R⁴ sont identiques ou différents les uns des autres et représentent des restes alkyles comportant de 1 à 4 atomes de carbone ou des restes benzyles, ou bien les restes R¹ et R³ ou R² et R⁴ peuvent être, dans chaque cas, des constituants d'un reste alkyle pontant,
 A^e représente un anion inorganique ou organique,
 16 n = 5 à 200, et
 m = un nombre entier ≥ 1,

caractérisé en ce qu'on fait d'abord réagir des α,ω -hydrogénopolysiloxanes de formule générale :

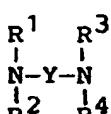
20



25

avec, par rapport aux groupes SiH, des quantités équimolaires d'un époxyde qui comporte une liaison oléfinique en fin de chaîne, cet époxyde comportant au moins 4 atomes de carbone et pouvant contenir, en outre, un groupe d'éther non cyclique, en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, à une température comprise entre 50 et 150 °C, de manière connue en soi, et on fait réagir le produit de réaction ainsi obtenu avec une diamine tertiaire de formule générale :

30



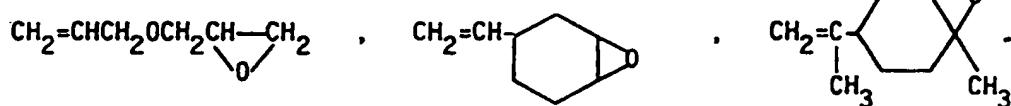
35

en présence de 2 équivalents molaires d'acide HA, par rapport à la diamine, à une température comprise entre 40 et 120 °C, en des quantités telles qu'à chaque groupe d'époxyde correspond un groupe d'amine tertiaire.

40

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir les α,ω -hydrogénopolysiloxanes avec un époxyde choisi dans le groupe constitué de :

45



50

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir le polysiloxane comportant des groupes époxydes, obtenu lors de la première étape, avec des amines de formule :

55



dans laquelle o = 2 à 6.

EP 0 282 720 B1

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction du polysiloxane comportant des groupes époxydes, obtenu lors de la première étape, avec l'amine tertiaire, en solution aqueuse ou aqueuse-alcoolique.
5. Utilisation des composés selon les revendications 1 à 4, dans des préparations cosmétiques, en particulier dans des préparations pour les soins des cheveux.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55